УДК 539.1.06

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОГО САПФИРА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦИНКА

© 2020 г. Е. В. Храмов^а, В. В. Привезенцев^{b, c, *}, А. Н. Палагушкин^b

^аНациональный исследовательский центр "Курчатовский Институт", Москва, 123182 Россия ^bФНЦ "НИИ системных исследований" РАН, Москва, 117218 Россия ^cФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, 117218 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru Поступила в редакцию 26.01.2020 г. После доработки 25.02.2020 г. Принята к публикации 27.02.2020 г.

Приводятся результаты исследования локальной структуры Zn в Al_2O_3 методом XAFS-спектроскопии после имплантации ионов Zn и термического окисления, в результате которого в сапфире формируются наночастицы. На основании данных XANES можно заключить, что атомы Zn взаимодействуют с кислородом и подложкой Al_2O_3 . Образец сапфира, имплантированный ионами Zn и отожженный в кислороде при 600°C, содержит цинк в трех различных состояниях: ZnO, цинковую шпинель (ганит) ZnAl_2O₄ и металлический Zn в форме наночастиц. Поскольку доля нуль-валентного цинка близка к 50%, предполагается формирование очень мелких кластеров металлического Zn, состоящих из минимально возможного количества химически связанных атомов. Среднее число связей Zn–Zn для каждого атома цинка в них незначительно превышает единицу, т.е. в матрице сапфира в основном преобладают цинковые димеры.

Ключевые слова: ионная имплантация, Zn, сапфир, EXAFS, XANES. **DOI:** 10.31857/S1028096020110060

введение

Свойства оксида цинка в форме наночастиц в прозрачных диэлектрических матрицах широко исследуются из-за их возможного применения в современных устройствах оптоэлектроники. таких как фотогальванические элементы, светоизлучающие устройства, УФ-лазеры, электролюминесцентные дисплеи [1]. ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и имеет большую энергию выхода экситона 60 мэВ [2]. В литературе описаны несколько попыток формирования наночастиц оксида цинка в сапфире путем имплантации ионов Zn и последующего термического окисления при повышенных температурах [3-6]. С увеличением времени окисления имплантированной подложки фаза Zn последовательно превращается в фазу ZnO, а затем в фазу цинковой шпинели (ганита) ZnAl₂O₄. Эти фазы формируются в приповерхностном слое подложки в виде наночастиц или в виде тонкой пленки. Прозрачная матрица Al₂O₃, имплантированная ионами Zn, может быть использована в таких областях, как фотовольтаика, светоизлучающие устройства, УФ-лазеры [7]. Внедрение ионов Zn в подложку является важным этапом процесса синтеза материалов, определяющим основные электрические свойства матрицы. Для того чтобы контролировать электрические свойства материалов на основе Al₂O₃, имплантированного ионами Zn, необходимо знание об изменениях структуры цинковых металлических центров в процессе отжига, исследованию которой и посвящена настоящая работа.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование структуры сапфира, имплантированного ионами цинка, является непростой задачей. Вследствие условий ионной имплантации Zn распределен тонким слоем шириной 20–30 нм на глубине десятки нанометров под поверхностью пластины Al_2O_3 в виде отдельных атомов или нанокластеров, что делает его недоступным как для поверхностных методов исследования (ИК-спектроскопии), так и для рентгеновской дифракции (ввиду возможной некристалличности фаз, содержащих Zn). Тем не менее, локальную структуру цинковых металлических центров можно охарактеризовать методом спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения — XAFS (X-ray Absorption Fine Structure).



Рис. 1. Данные спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения и формы их представления: а – спектр XAFS; б – EXAFS-функция $\chi(k)$, выделенная из спектра и помноженная на k^3 ; в – модуль фурье-трансформанты $k\chi(k)$. Обозначения в тексте.

ХАFS-спектроскопия – метод, позволяющий получить информацию о локальном окружении и электронной структуре атомов какого-либо химического элемента (далее будем называть его "целевым"), содержащегося в образце. Сущность XAFS – анализ спектра рентгеновского поглощения (либо флуоресценции) образца, т.е. зависимости коэффициента поглощения монохроматического излучения $\mu(E)$ в образце от энергии кванта излучения, измеренной вблизи края поглощения одного из содержащихся в образце химических элементов (рис. 1а). При энергии края поглощения содержащегося в образце целевого элемента в спектре наблюдается скачок. В диапазоне нескольких сотен эВ, превышающем энергию скачка, в спектре наблюдаются осцилляции, которые и называются тонкой структурой рентгеновского поглощения. Эти осцилляции вызваны взаимодействием фотоэлектрона, испускаемого целевым атомом при ионизации, с электронами соседних атомов и, следовательно, они несут информацию о локальной структуре.

Выделяют две области XAFS-спектра, в которых физическая природа осцилляций несколько различается. Околокраевая часть поглощения рентгеновского излучения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), включающая в себя край поглощения и диапазон значений энергии ~30 эВ относительно порога возбуждения, связана с переходами в электронной оболочке целевого атома и содержит информацию, которая позволяет определить валентность целевого атома и распределение электронной плотности вокруг него. Количественная интерпретация данных XANES сравнительно сложна, поскольку из-за большой длины свободного пробега низкоэнергетических фотоэлектронов их многократное рассеяние оказывает значительное влияние на форму осцилляций [8]. Осцилляции в дальней от края поглощения области спектра (диапазон ~30–1500 эВ относительно порога возбуждения) носят название EXAFS-осцилляций (Extended Absorption Fine Structure). Рассматривая процессы упругого рассеяния фотоэлектронной волны в потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в молекуле или твердом теле в так называемом muffintin-приближении, когда небольшие сферические области с сильным потенциалом, соответствующие атомам, погружены в среду со слабо меняющимся потенциалом, который можно считать постоянным, из хорошо известного "золотого правила Ферми" для сечения фотоионизации можно получить нормализованную функцию EXAFS, а именно $\chi(k)$ – зависимость относительного изменения сечения взаимодействия целевого атома с рентгеновскими квантами от длины волнового вектора k испускаемых атомом фотоэлектронов. Она имеет вид [9]:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_{j} \frac{N_{j} S_{0}^{2}}{R_{j}^{2}} \Big| f_{j}(k,\pi) \Big| \times \exp\left(-2\sigma_{j}^{2}k^{2} - 2R_{j}/\lambda(k)\right) \sin(2kR_{j} + \phi_{i}(k)).$$

Здесь N_j — число атомов в *j*-й координационной сфере, R_j — ее радиус, f_j — амплитуда обратного рассеяния фотоэлектронов на атоме *j*-й сферы, λ — эффективная длина свободного пробега, а σ_j^2 — фактор Дебая—Уоллера, который характеризует среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов *j*-й сферы от среднего положения из-за структурного беспорядка и тепловых колебаний.

Функция $\chi(k)$ может быть выделена из экспериментального спектра (рис. 1б). Для удобства восприятия в литературе обычно приводят не функцию $\gamma(k)$, a ее фурье-трансформанту, называемую также кривой радиального распределения атомов (рис. 1в). Можно показать, что фурьетрансформанта EXAFS представляет собой радиальное распределение электронной плотности вокруг целевого атома, искаженное из-за фазовых сдвигов при рассеянии фотоэлектронов. Таким образом, пики кривой радиального распределения атомов соответствуют максимумам электронной плотности вокруг целевого атома, т.е. координационным сферам, или в терминах моделирования локальной структуры — однократному рассеянию фотоэлектронов на атомах, соседних с целевым. Моделируя рассеяние фотоэлектронов на небольшом кластере атомов, окружающих целевой, и аппроксимируя экспериментальную кривую радиального распределения атомов модельной, можно получить информацию о межатомных расстояниях, числе соседей (т.е. координационных числах (КЧ)) и амплитуде тепловых колебаний (или величине статических искажений) атомов в нескольких ближайших координационных сферах.

Преимущества метода XAFS связаны с его элементной чувствительностью и локальным характером получаемых структурных данных. XAFS можно использовать для анализа структуры в случае малых концентраций целевых атомов, например, когда образец представляет собой катализатор на носителе или белок, макромолекула которого содержит единичные атомы металла в качестве активных центров [10], и в случае разупорядоченных структур. Благодаря локальному характеру данных метод XAFS применим для образцов в любых агрегатных состояниях и является уникальным средством для изучения структуры аморфных и нанокристаллических материалов. Широкому распространению XAFS, однако, препятствует необходимость сканирования по энергии, что требует мощного рентгеновского источника с непрерывным спектром. Как правило, установки для измерения XAFS базируются на источниках синхротронного излучения (СИ).

В настоящей работе приведены результаты исследования локальной структуры Zn методом XAFS-спектроскопии после имплантации в Al_2O_3 и термического окисления, в результате которого формируются наночастицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллические сапфировые подложки с ориентацией ($\overline{1}012$) были имплантированы ионами ⁶⁴Zn⁺ (доза 5 × 10¹⁶ см⁻²) с энергией 100 кэВ. Чтобы избежать существенного нагрева подложки при имплантации, плотность тока ионного пучка была менее 0.5 мкА/см². Затем подложки подвергались изохронному отжигу в течение 1 ч в окислительной среде в интервале температур 400–1000°С с шагом 100°С.

Спектры XAFS на *К*-крае Zn измеряли на станции "Структурное материаловедение" Курчатовского источника синхротронного излучения [11, 12]. Измерения проводили в режиме флуоресценции с помощью однокристалльного монохроматора-"бабочки" Si(111) (энергетическое разрешение $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$) и детектора Amptek X-123SDD. Обработку спектров выполнили при помощи программного пакета IFEFFIT [13, 14]. Фурьетрансформанты EXAFS извлекали в диапазоне k = 2-11 Å⁻¹ с весовым коэффициентом k^2 и моделировали в диапазоне R = 1.0-3.8 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан спектр XANES на K-крае Zn для образца Al₂O₃, имплантированного ионами Zn и отожженного при 600°С (далее обозначен как ZnAl600), и спектры стандартов – ZnO, $ZnAl_2O_4$ и металлического Zn. На этом рисунке хорошо виден раздвоенный околокраевой максимум, характерный для тетраэдрической координации атомов в структуре цинковой шпинели [15], который, однако, слабее выражен, чем в спектре стандарта. Тем не менее, слабая интенсивность осцилляций и дополнительный максимум производной спектра XANES на крае поглощения (рис. 2б) указывают на существование в образце значительной доли Zn в еще одном состоянии с меньшей степенью окисления. Положения максимумов для металла и шпинели на рис. 2 показаны пунктирными линиями. Аппроксимация спектра ZnAl600 линейной комбинацией спек-



Рис. 2. Нормированные спектры XANES на *К*-крае Zn: а – образца ZnAl600 (1); стандартов Zn (2); ZnO (3); ZnAl₂O₄ (4); аппроксимация спектра ZnAl600 линейной комбинацией (точки); 6 – производные спектров.

тров стандартов Zn, ZnO и ZnAl₂O₄ в диапазоне 9640–9680 эВ дает оценку отношения мольных долей Zn : ZnO : ZnAl₂O₄ = $(0.44 : 0.17 : 0.39) \pm 0.02$.

Данные EXAFS (рис. 3) подтверждают предположения о природе цинковых металлических центров, сделанные на основе спектров XANES. Наблюдаются интенсивные пики, связанные с первыми координационными сферами в структуре шпинели, аналогичные данным для стандарта ZnAl₂O₄. Кривые EXAFS, характерные для ZnO и шпинели, сходны между собой и сильно отличаются от данных для металлического Zn. В то же время дополнительный максимум, соответствующий координации Zn–Zn в металле, отсутствует либо сдвинут по отношению к пику первой координационной сферы в металлическом стандарте в сторону больших межатомных расстояний R и сливается с пиком, характерным для структуры шпинели. Поскольку шпинели в образце значительно больше, чем ZnO, и интенсивности пиков EXAFS для образца ZnAl600 (и, следовательно,



Рис. 3. Данные EXAFS на *К*-крае Zn для образца ZnAl600 (*1*) и стандартов: Zn (*2*), ZnO (*3*) и ZnAl₂O₄ (*4*).

КЧ) малы по сравнению со стандартами, различить по данным EXAFS две фазы, содержащие окисленный цинк, не представляется возможным: для моделирования обеих фаз, содержащих Zn²⁺, была использована только структура шпинели.

Моделирование (рис. 4) не может однозначно подтвердить присутствие связи Zn–Zn в образце ($R_{Zn-Zn} \approx 2.5$ Å). В случаях весовых коэффициентов kw = 2, 3 разумные значения параметров модели в минимальном диапазоне, содержащем наиболее интенсивные пики (1–3.8 Å), могут быть получены с использованием только структуры шпинели и без добавления первой сферы из структуры металла. Тем не менее, это не противоречит возможности формирования наночастиц цинка. В табл. 1 и 2 представлены результаты моделирования EXAFS на *K*-крае Zn для образца ZnAl600. Диапазон межатомных расстояний R == 1.0–3.8 Å (диапазон извлечения фурье-трансформанты 2–11 Å⁻¹, весовой коэффициент kw = 2); $R_f = 3.0\%$, $e_0 = 0.25$ эВ. Здесь N – координационное число, σ^2 – фактор Дебая–Уоллера.

Добавление координационной сферы цинка приводит к приемлемым модельным параметрам с KЧ = 2 и высоким фактором Дебая–Уоллера (порядка 0.02 Å²), R_f уменьшается до 2.5%. Остальные параметры остаются неизменными, кроме KЧ Zn–Al и Zn–O для более дальней из



Рис. 4. Данные EXAFS на *К*-крае Zn для образца ZnAl600 (*1*) и расчетная кривая (*2*), полученная при моделировании с использованием структурных моделей Zn и ZnAl₂O₄.

двух рассматриваемых кислородных сфер, которые уменьшаются до единицы. Возможные причины низкой чувствительности модели к присутствию частиц Zn — малые размеры частиц обеих фаз и сложная структура второго пика трансформанты EXAFS, на форму которого оказывают

Таблица 1. Результаты моделирования EXAFS на *К*-крае Zn для образца ZnAl600 с использованием структурной модели ZnAl₂O₄

Путь рассеяния	КЧ	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²
Zn-O	1.6	1.94	0.0039
Zn–Al	1.8	3.29	0.0039
Zn-O	1.9	3.04	0.0034
Zn-Zn (в шпинели)	1.1	3.49	0.0073

Примечание. R – межатомное расстояние, соответствующее пути рассеяния, σ^2 – фактор Дебая—Уоллера, R-фактор = 3.0%, сдвиг энергии ионизации относительно максимума производной спектра $e_0 = 0.25$ эВ.

Таблица 2. Результаты моделирования EXAFS на *К*-крае Zn для образца ZnAl600 с использованием структурных моделей ZnAl₂O₄ и Zn

Путь рассеяния	КЧ	<i>R</i> , Å	σ^2 , Å ²
Zn-O	1.6	1.94	0.0039
Zn-Al	1.5	3.28	0.0014
Zn-O	1.5	3.06	0.0020
Zn-Zn (в шпинели)	0.5	3.50	0.0014
Zn-Zn (в металле)	1.1	2.54	0.0247

Примечание. R – межатомное расстояние, соответствующее пути рассеяния, σ^2 – фактор Дебая—Уоллера, R-фактор = 2.4%, сдвиг энергии ионизации относительно максимума производной спектра $e_0 = 0.25$ эВ.

влияние три близких, но неэквивалентных межатомных расстояния (Zn–O, Zn–Al и Zn–Zn).

выводы

На основании данных XANES можно заключить, что атомы Zn взаимодействуют с подложкой Al_2O_3 . Образец ZnAl600 содержит цинк в трех различных состояниях, одно из которых характеризуется локальной структурой, подобной ZnAl₂O₄, второе – локальной структурой, подобной ZnO, а третье – металлическое (предположительно, в форме наночастиц). Поскольку по сравнению с объемными образцами интенсивности всех максимумов фурье-трансформанты EXAFS для ZnAl600 значительно снижены, металлические центры атомов цинка каждого типа не образуют объемной фазы. В первую очередь это касается металлического цинка, который оказывает заметное влияние на форму XANES-спектра, но не может быть достоверно обнаружен по данным EXAFS. Поскольку по данным XANES доля нульвалентного цинка близка к 50%, можно предположить формирование очень мелких кластеров металлического цинка, состоящих из минимально возможного количества химически связанных атомов, так что среднее число связей Zn-Zn для каждого атома Zn в них незначительно превышает единицу, т.е. в основном преобладают цинковые димеры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИИСИ РАН № 0065-2019-(ААА-А19-119011590090-2) и в рамках государственного бюджета ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S.* Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 386 p.
- Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
- Xiang X., Zu X.T., Zhu S., Wei Q.M., Zhang C.F., Sun K., Wang L.M. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 2636. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/10/032
- 4. Xiao X.H., Ren F., Fan L.X., Cai G.X., Jiang C.Z. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 325604. https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/32/325604
- Xu J.X., Xiao X.H., Ren F., Jiang C.Z. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 2702. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.07.006
- 6. Privezentsev V.V., Kulikauskas V.S., Palagushkin A.N., Steinman E.A., Tereshchenko A.N., Batrakov A.A., Ksenich S.N. // Solid State Phenomena. 2016. V. 242. P. 396.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.242.396

- Metal Oxide Nanostructures and their Applications / Ed. Umar A., Hahn Y.-B. Chonbuk National University, S. Korea, 2010.
- 8. Солдатов А.В. // Соросовский образовательный журн. 1998. Т. 12. С. 101.
- Лебедев А.И., Случинская И.А. // Методы исследования структуры и субструктуры материалов / Ред. Иевлев В.М. Воронеж, 2001. С. 180.
- Ascone I., Meyer-Klaucke W., Murphy L. // J. Synchr. Rad. 2003. V. 10. P. 16. https://doi.org/10.1107/s0909049502022598
- 11. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167
- Trofimova N.N., Veligzhanin A.A., Murzin V.Y., Chernyshov A.A., Khramov E.V., Zabluda V.N., Edel'man I.S., Slovokhotov Y.L., Zubavichus Y.V. // Ross. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 396. https://doi.org/10.1134/S1995078013030191
- 13. *Newille M.* // J. Synchr. Rad. 2001. V. 8. P. 322. https://doi.org/10.1107/S0909049500016964
- 14. Ravel B., Newville M. // J. Synchr. Rad. 2005. V. 12. P. 537. https://doi.org/10.1107/S0909049505008356
- Neuville D.R., de Ligny D., Cormier L., Henderson G.S., Roux J., Flank A.M., Lagarde P. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 3410. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.02.033

XAFS Study of Thermally Oxidated Sapphire Implanted with Zinc Ions

E. V. Khramov¹, V. V. Privezentsev^{2, 3, *}, A. N. Palagushkin²

¹National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia ²Federal Research Center "Research Institute for System Analysis of RAS", Moscow, 117218 Russia ³Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Moscow, 117218 Russia *e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The results of studying the local structure of Zn in Al_2O_3 by XAFS after Zn ion implantation and thermal oxidation, resulting in the formation of nanoparticles in sapphire, are presented. Based on the XANES data, it can be concluded that Zn atoms interact with oxygen and the Al_2O_3 substrate. A sapphire sample implanted with Zn ions and annealed in oxygen at 600°C contains zinc in three different states: ZnO, zinc spinel (ganite) ZnAl₂O₄, and metallic Zn in the form of nanoparticles. Since the fraction of zero-valent zinc is close to 50%, very small Zn metal clusters consisting of the minimum possible number of chemically bonded atoms are expected to be formed. The average number of Zn–Zn bonds for each zinc atom in them slightly exceeds unity, i.e. Zn dimers predominate in the sapphire matrix.

Keywords: ion implantation, Zn, sapphire, EXAFS, XANES.